

LUMINESCENT SCREEN MADE FROM LUMINESCENT NITRIDE

Patent application number: JP60-206889

Publication date: 1985-10-18

Inventor: POPMA THEO, JOHAN AUGUST

Applicant: PHILIPS NV

Classification:

- international: C09K11/64; H01J29/20; H01J61/44

- european: C09K11/30D; C09K11/36D; C09K11/44J; C09K11/46D

Application number: JP19850036681 19850227

Priority number(s): NL19840000660 19840301

Abstract not available for JP60-206889

Abstract of corresponding document: EP0155047

A luminescent screen provided with a luminescent oxynitride according to the formula $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}:Ay$, in which A represents at least one activator from the group Cu, Ag, Zr, Mn, In, Bi and the lanthanides. Up to 75 mol.% of the Al can be replaced by B and/or Ga, whereas $y \leq x \leq 4.5$ and $0.01 \leq y \leq 1.5$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-206889

⑬ Int. Cl. * 識別記号 厅内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)10月18日
 C 09 K 11/64 6725-4H
 H 01 J 29/20 6680-5C
 61/44 6722-5C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

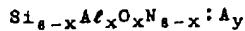
⑮ 発明の名称 発光窒化物からなる発光スクリーン
 ⑯ 特願 昭60-36681
 ⑰ 出願 昭60(1985)2月27日
 優先権主張 ⑲ 1984年3月1日 ⑲ オランダ(NL)⑧400660
 ⑲ 発明者 テオ・ヨハン・アウフ オランダ国7531 ハーカー エンスヘデ ヴィールウエル
 スト・ボスマ クホルスト25
 ⑲ 出願人 エヌ・ベー・フイリッ オランダ国5621 ベーアー アイントーフエン フルーネ
 ブス・フルーランベ ヴィウツウエッハ1
 ⑲ 代理人 弁理士 杉村 晓秀 外1名

明細書

1. 発明の名称 発光窒化物からなる発光スクリーン

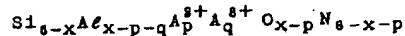
2. 特許請求の範囲

1. 窒化物として、式：



(式中、AはAlを置換する $_{\text{u}}$ 、 $_{\text{g}}$ 、 $_{\text{r}}$ 、 $_{\text{m}}$ 、 $_{\text{n}}$ 、 $_{\text{i}}$ 、 $_{\text{b}}$ およびランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示し、およびAlの1.5モル%までを日および/または $_{\text{g}}$ で置換できる)で表わされ、 $y \leq x \leq 4.5$ および $0.01 \leq y \leq 1.5$ の要件を満したオキシ窒化物を用いたことを特徴とする発光窒化物からなる発光スクリーン。

2. オキシ窒化物を式：



(式中、 A^{3+} は $_{\text{m}}$ 、 $_{\text{r}}$ および二価のランタニドからなる群から選択した少なくとも1種

の活性剤元素を示し、および A^{3+} は $_{\text{i}}$ 、 $_{\text{b}}$ および三価のランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示す)で表わされ、

$0.01 \leq x \leq 4.5$ 、 $0.01 \leq p+q \leq 1.5$ 、
 $0 \leq p \leq 1.5$ および $0 \leq q \leq 1.5$ の要件を満した窒化物とした特許請求の範囲第1項記載の発光スクリーン。

- 1. オキシ窒化物はシアロン結晶構造を有する特許請求の範囲第1または3項記載の発光スクリーン。
- 2. 要件として $1 \leq x \leq 4$ または $0.05 \leq p+q \leq 0.50$ を満した特許請求の範囲第1または3項記載の発光スクリーン。
- 3. 要件として $1 \leq x \leq 4$ および $0.05 \leq p+q \leq 0.50$ を満した特許請求の範囲第1または3項記載の発光スクリーン。
- 4. $p=0$ および A^{3+} は三価のランタニドの少なくとも1種の元素を示す特許請求の範囲第

8. 8または9項記載の発光スクリーン。

8. 発明の詳細な説明

本発明は発光窒化物を有する発光スクリーンに関する。

発光材料に関する広範囲にわたる文献には、多数の材料が記載されており、発光窒化物は付随的に見出されている。ドイツ特許第189,890号明細書にはマンガン・活性窒化アルミニウム(AlN)が記載されている。文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 17 (8), 1481~5 (1981)」にはランタニドで活性化した窒化シリコンマグネシウム($MgSiN_3$)が記載されている。この発光窒化物は、例えば放電灯または陰極線管の発光スクリーンに、実際上利用されていない。

本発明の目的は極めて安定な結晶格子を有する新規な発光材料および適当な活性剤元素からなる発光スクリーンを提供することである。

本発明の発光窒化物からなる発光スクリーンは、窒化物として式 $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}:Ly$ (式中、AはAlを置換するOu, Ag, Zr, Mn, In, Biおよび

ランタニドからなる群から選択した少なくとも1種の活性剤元素を示し、およびAlの7.5モル%までをBおよび/またはGaで置換できる)で表わされ、 $y \leq x \leq 4.5$ および $0.01 \leq y \leq 1.5$ の要件を満したオキシ窒化物(oxynitride)を用いたことを特徴とする。

SiおよびAlのオキシ窒化物は上述する活性剤元素に対して優れたホスト格子(host lattices)を形成することとは確められている。これらのオキシ窒化物格子はそれ自体知られている(「Sci.」 11, 1185~58 (1978))。Si-Al-O-N系の材料はシアロン(sialon)と命名されている。このシアロンは耐熱セラミック材料である。また、このシアロンはSiをAlに、およびNをOに向時に置換することにより窒化珪素(Si_3N_4)から形成される。 Si_3N_4 の構造と同様に(α相およびβ相において生ずる)、シアロンはαおよびβ構造の状態で生ずる。このために、αシアロンおよびβシアロンとして示されている。上記式から明らかのように、Siの大体7.5モル%をAlで置換す

ることができる($x \leq 4.5$)。これより高いAl含有量では、もはやシアロン結晶構造が得られない。更に、シアロンにおいて、AlをBおよびGaで大体7.5モル%まで置換することができる。これ以上のBおよびGa含有量は、シアロン構造を失い、かつ発光効率を著しく低下するために用いることができない。発光オキシ窒化物における活性剤含有量yは上述する規定の範囲で選択する。yの数値が0.01以下では、励起エネルギーの吸収があり小さくなり、これに対してyの数値が1.5以上では発光効率が集中急冷(concentration quenching)により低下する。

本発明の発光スクリーンにおける発光オキシ窒化物は紫外線により、電子によりまたはX-線により満足に励起することができる。放射する輻射線は活性剤として用いる元素で特徴づけられる。それ故、例えば発光オキシ窒化物を用いるキャリヤーからなるスクリーンは放電灯、陰極線管およびX-線スクリーンに有利に用いることができる。

本発明の発光スクリーンの大きい利点は使用す

るオキシ窒化物が極めて安定であることである。このために、実際上、高温および高効率エネルギー密度を受けることができる。勿論、この事は、例えば重負荷放電灯および重負荷陰極線管において重要である。また、発光オキシ窒化物はO:N比によりホスト格子の吸収端および活性剤中心の吸収バンドをある制限内に調節できる利点を有する。それ故、与えられた用途において使用する励起に対しても適用を得ることができる。

活性剤元素Aが三価でない場合、AlをAで置換する場合には、その割合をO:N比を適当に調節することによつて補償する。二価および/または三価の活性剤を含有する発光オキシ窒化物が好ましい。このために、本発明の発光スクリーンは、

式 $Si_{6-x}Al_x-p-qA^{2+}p^{2+}A_q^{3+}O_{x+p}N_{8-x-p}$ (式中、 A^{2+} はMn, Zrおよび二価ランタニドからなる群から選択する少なくとも1種の活性剤元素を示し、および A^{3+} はIn, Biおよび三価ランタニドからなる群から選択する少なくとも1種の活性剤元素

を示す)で表わされ、かつ $0.01 \leq x \leq 4.5$, $0.01 \leq p+q \leq 1.5$, $0 \leq p \leq 1.5$ および $0 \leq q \leq 1.5$ の要件を満すオキシ塗化物を用いるのが好ましい。

一般に、最大効率はタシアロン結晶構造を有するオキシ塗化物からなる発光スクリーンによつて得ることができる。このために、このスクリーンが好ましい。

発光スクリーンが、 $1 \leq x \leq 4$ を満し、かつ活性剤含有量を 0.05 以上とし、しかも 0.50 以下とする、すなわち $0.05 \leq y \leq 0.50$ または $0.05 \leq p + q \leq 0.50$ を満すオキシ塗化物を含有する場合に、最適な結果を得ることができる。

本発明の発光スクリーンの好適な例では、活性剤元素を 1 種または 2 種以上の三価のランタニドにする。これらの活性剤によつて、実際使用にもつとも適当な放射を得ることができる。

一般に、発光オキシ塗化物は高温で固態反応により得ることができる。それ故、極めて純粋な出発材料(例えば Si_3N_4 , Al_2O_3 および AlN)を使

用する。反応は、例えば中性または弱還元雰囲気中 1800 ~ 1900°C の範囲の温度で数時間にわたつて行う。

次に本発明を本発明の発光スクリーンに適当な多数の発光オキシ塗化物についての例を挙げて説明する。

実施例 1

混合物を次に示す成分から作つた:

Si_3N_4	0.7016 g
Al_2O_3	0.4888 g
AlN	0.2050 g
Tb_2O_3	0.0561 g
GeO_3	0.2065 g

上記混合物を手で圧縮して小球体にした。この小球体を炉内 Al_2O_3 るつぼで 1550°C の温度で 8 時間にわたり加熱した。加熱中、炉内に純粋窒素(1 ppm 以下の酸素濃度)の流れ(100cc/分)を通して、炉内を中性雰囲気に維持した。冷却後、生成物を粉砕した。得られた粉末は式 $Si_3Al_2O_7$

$0.0_{0.24} Tb_{0.06} O_8 N_8$ に相当するセリウムおよびテルビウムで活性したオキシ塗化物であつた。この粉末は、例えば紫外線で励起して特有の Tb 放射を示した。更に、この得られたオキシ塗化物粉末を X-線回折分析したところ、この粉末はタシアロン構造を有し、他の相の存在は痕跡にすぎないと確めた。

実施例 2

本例を実施例 1 に記載すると全く同様に行つた。しかし、この場合、加熱中に黒鉛粉末を炉に入れられた。この結果、炉内を弱還元雰囲気にした。得られた生成物は実施例 1 で得た生成物と同じ式を有し、殆んど同様の発光特性を有していた。また、生成物はタシアロン構造を有していることを確めた。

実施例 3 ~ 37

実施例 1 および 2 のそれぞれに記載されていると同様に反応を行つて、異なる活性剤元素を有する多数の発光オキシ塗化物を得た。得られた発光オキシ塗化物を表 1 に示す。表 1 には得られた各

塗化物の分子式を示している。また、表 1 の「製」の項目の欄の 1 は上記実施例 1 (中性雰囲気)による方法を示し、また 2 は実施例 2 (弱還元雰囲気)による方法を示している。更に、表 1 には得られた各発光オキシ塗化物の測定結果を示している。「 λ_{max} 放射」の欄は放射バンドの最大スペクトル(nm)の位置を示しており、「 λ_{exc} 」の欄は励起紫外線の波長(nm)を示し、また「 η_{rel} 」の欄は波長 λ_{exc} で励起した際に生ずる発光の相対効率を示している(任意単位)。その故、実施例 1 の「 η_{rel} 」を 100 になるようにした。4 つの実施例(1, 3, 24 および 26)において 256 nm で励起した際の絶対量子効率(%)を測定し、これらの測定値を「 η_{256} 」の欄に示す。

BEST AVAILABLE COPY

表 1

実施例	分子式	波長 波長 (nm)	λ_{exc} (nm)	η_{rel}	η_{exc} (%)
1	$\text{Si}_4\text{Al}_2.1\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	1	545	310	100
2	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	96
3	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	71
4	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	62
5	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	102
6	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	24
7	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	220
8	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	37
9	$\text{Si}_4\text{Al}_2.7\text{Ce}_{0.34}\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	310	6
10	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Yb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	580	370	18
11	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Zr}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	580	370	5
12	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Mn}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	415	800	5
13	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{In}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	855	800	4
14	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Ap}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	545	380	5
15	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Bi}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	555	300	6
16	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Bi}_{1.0}\text{O}_8\text{N}_6$	2	415	370	10
17	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Sm}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	685	300	18
18	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Sm}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	740	300	45
19	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Sm}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	740	300	17
20	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Ce}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	450	815	80
21	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Ce}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	440	800	57
22	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Ce}_{0.12}\text{O}_8\text{N}_6$	2	460	815	85
23	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Eu}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	410	270	54
24	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Eu}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	440	360	47
25	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Eu}_{0.12}\text{O}_8\text{N}_6$	2	410	265	86
26	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Tb}_{0.06}\text{O}_8\text{N}_6$	2	548	345	10
27	$\text{Si}_4\text{Al}_2.94\text{Tb}_{0.12}\text{O}_8\text{N}_6$	2	548	245	31

実施例 88 ~ 81

実施例 1 (中性加熱雰囲気)に記載していると同様にして発光オキシ窒化物を作つた。たゞし、この場合、アルミニウムを銅素またはガリウムで部分置換した。かようにして得た 4 種の材料の分子式を表 2 に示す。これらの 4 種の材料は Tb で活性化し、545 nm で λ_{exc} を有する特有の Tb 放射を示した。表中、「 λ_{exc} 」の欄は測定において使用した励起輻射線の波長を示しており、また「 η 」は波長「 λ_{exc} 」で励起した際の量子効率(%)を示している。

表 2

実施例	分子式	λ_{exc} (nm)	η (%)
88	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Tb}_{0.5}\text{B}_{1.5}\text{O}_8\text{N}_6$	540	58
89	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Tb}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{O}_8\text{N}_6$	588	87
90	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Tb}_{0.05}\text{B}_{0.05}\text{O}_8\text{N}_6$	580	89
91	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Tb}_{0.5}\text{GaO}_8\text{N}_6$	585	10

BEST AVAILABLE COPY